

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23. 4. 2004

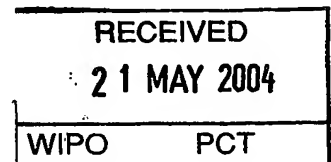
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 2 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特願 2 0 0 3 - 1 2 0 6 1 6  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 0 6 1 6]

出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

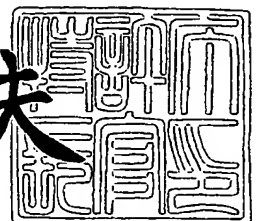


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 SDP4543

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 D01F 9/127

【発明者】

【住所又は居所】 山形県米沢市城南 4 - 3 - 1 6 山形大学大学院ベンチャービジネスラボラトリー内

【氏名】 高橋 辰宏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5 - 1 昭和電工株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 森田 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【電話番号】 03(3669)7714

## 【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ  
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【電話番号】 03(3669)7714

## 【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ  
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 篤史

【電話番号】 03(3669)7714

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0213106

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂結晶化促進剤及び樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維径 $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $5\sim 15,000$ の微細炭素繊維からなる樹脂結晶化促進剤。

【請求項 2】 微細炭素繊維が、気相法炭素繊維である請求項 1 に記載の樹脂結晶化促進剤。

【請求項 3】 気相法炭素繊維が、ホウ素を $0.001\sim 5$  質量%含有するものである請求項 2 に記載の樹脂結晶化促進剤。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の樹脂結晶化促進剤と樹脂とを含有する樹脂組成物。

【請求項 5】 樹脂が、熱可塑性樹脂である請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 熱可塑性樹脂が、非結晶性熱可塑性樹脂である請求項 5 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 熱可塑性樹脂が、芳香族基を有する構造単位を繰り返し構造として含む重合体を含む樹脂である請求項 5 または 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 熱可塑性樹脂が、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド、ポリブチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトンのいずれか、あるいはその混合物である請求項 5 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 示差走査熱量分析 (DSC) 測定により、ガラス転移点以外に質量変化を伴わない吸発熱ピークが存在する請求項 4 乃至 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 10】 示差走査熱量分析 (DSC) 測定により、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の樹脂結晶化促進剤を含まない樹脂組成物に比較し、融解あるいは結晶化の吸発熱ピークが大きいか、あるいは高温側にシフトした請求項 4 乃至 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 11】 X線回折法の測定により、樹脂に由来するピークと樹脂の

秩序化に由来するピークが存在する請求項 4 乃至 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 12】 X線回折法の測定により、樹脂の秩序化に由来するピークの回折角度 ( $2\theta$ ) のバンドの半値幅が 5 度以内である請求項 4 乃至 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 13】 樹脂結晶化促進剤を 0.1~80 質量%含有する請求項 4 乃至 12 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 14】 請求項 1 または 2 に記載の結晶化促進剤と樹脂とを混練後、ガラス転移点以上の温度にてアニール処理を行うことを特徴とする結晶化及び秩序構造化された構造を含有する樹脂組成物の製造方法。

【請求項 15】 請求項 4 乃至 13 のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた導電性材料。

【請求項 16】 請求項 4 乃至 13 のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた熱伝導性材料。

【請求項 17】 請求項 4 乃至 13 のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた摺動性材料。

【請求項 18】 請求項 4 乃至 13 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた機構部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂の結晶化（高分子周辺分子の秩序化）促進剤に関する。更に詳しく言えば、樹脂の結晶化促進剤、樹脂と結晶化促進剤からなる樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

樹脂は、その結晶性に基づいて結晶性樹脂と非結晶性樹脂に分類される。分子構造が簡単で規則正しいものは結晶化しやすいため結晶領域の比率が高く（結晶化度が高く）、結晶性樹脂に分類される。一方、分子構造の主鎖に異なる大きさ

の分子があったり、主鎖の分岐度が不規則であるものは結晶化状態になりにくく非結晶性樹脂に分類される。なお、非結晶性樹脂と結晶性樹脂とは、ガラス転移点以外に結晶性に由来する融点が存在するか否かで区別される。すなわち、示差熱分析でガラス転移点の吸発熱の段差あるいはピークを伴う段差のほかにガラス転移点より高い領域に吸発熱ピークを示せば結晶性樹脂、その様な吸発熱ピークを示さなければ非結晶性樹脂とすることができる。

#### 【0003】

結晶性樹脂は、機械的強度に優れ、耐疲労性、耐薬品性、摺動性に優れ、ファイラーによる補強効果が高い等の特徴がある。一方、非結晶性樹脂は、透明性を有し、耐候性、耐衝撃性に優れ、寸法精度が出しやすく、反りヒケが少ない等の特徴がある。

#### 【0004】

しかし、結晶性樹脂についてもその結晶化のし易さの程度に違いがあり、その分子構造上結晶化速度が遅く結晶化のためには何らかの結晶化促進剤（結晶化核剤）が必要なものがある。また結晶化はし易いが、その結晶化速度を制御する目的で結晶化促進剤を用いる場合もある。例えば、熱可塑性樹脂を溶融した後、冷却固化することにより製品となる。この加工工程において、急冷される表面と除冷される中心部で相当異なった熱履歴を持つ。すなわち、表面は結晶成長の時間がないために非晶質となりやすく、中心部は結晶成長が十分で結晶化度も高くなる。いわゆるスキン・コア構造が生じ、機械的な性質も成形品の表面から内部にわたって変化するものとなり、結晶化速度を制御して機械的な性質を均一化する必要もある。例えば、ポリアミドイミドなど結晶化速度が遅い樹脂の場合、これら樹脂製品の成形後に結晶化が進行し、樹脂の収縮が起こり、製品の寸法精度が低下し、結晶化速度を制御する必要がある。

#### 【0005】

樹脂の結晶化促進剤は、無機系と有機系のものに大別される。無機系の結晶化促進剤は、通常、有機系結晶化促進剤と併用して用いられる。

無機系結晶化促進剤としては、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、フッ化亜鉛、フッ化カドミウム、二酸化チタン、カオリン、アルミナ、非晶質シリカアルミ

ナ粒子が知られている。

【0006】

有機系結晶化促進剤としては、ステアリン酸塩（特開昭47-23446号公報（特許文献1））、アジピン酸塩、セバシン酸塩（特開昭50-6650号公報（特許文献2））等の脂肪酸塩、フェニルスルホン酸塩、シクロヘキシルホスホン酸等の有機ホスホン酸塩（特開昭50-32251号公報（特許文献3））、安息香酸等の芳香族系の塩（特開昭53-50251号公報（特許文献4））、オリゴマー性ポリエステル（特開昭55-116751号公報（特許文献5））等が、またビスイミド構造を有する化合物と炭素粉の混合物（特開平9-188812号公報（特許文献6））等が知られている。

【0007】

【特許文献1】

特開昭47-23446号公報

【特許文献2】

特開昭50-6650号公報

【特許文献3】

特開昭50-32251号公報

【特許文献4】

特開昭53-50251号公報

【特許文献5】

特開昭55-116751号公報

【特許文献6】

特開平9-188812号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

樹脂は元来結晶化しづらいので、通常の放冷条件において使用する際には、結晶化の温度に幅がある。そのため、樹脂製品の形状や物性を安定化するためには、結晶化促進剤を用いて、結晶化の温度や時間幅を制御する必要がある。しかし、従来知られている結晶化促進剤は、結晶化温度の低下、結晶化速度、結晶化の

程度に改善の余地がある。

#### 【0 0 0 9】

したがって、本発明の課題は、分子鎖が不規則で結晶化しないかあるいは結晶化度が低く、従来の結晶化促進剤では結晶化が困難な非結晶性樹脂についても結晶化できる結晶化促進剤を提供することにある。なお、本発明において、結晶化とは、分子の形状が一定で、その分子が規則正しく 3 次元の周期性をもって、ちょうど結晶内の分子の配列に似た状態で配列している状態のみならず、高分子周辺分子の構造が秩序化された状態、分子の形状も分子相互の配列も全く無秩序な状態（非晶状態）がある程度秩序化された状態を含む。また本発明は、そのような結晶化促進剤によって、成形した際の強度、摺動性、フィラーによる補強効果の高められる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0 0 1 0】

##### 【課題を解決しようとする手段】

本発明者らは、気相法で得られる微細炭素繊維、その中で、繊維径 $0.001\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $5\sim 15,000$ の微細繊維からなる炭素繊維が、これまで結晶化が困難とされていた非結晶性樹脂（例えば、ポリカーボネート等）をも結晶化促進剤として働くこと、また従来結晶化はできるが結晶化速度、結晶化の程度の低い結晶性樹脂の結晶化（その速度と程度）も促進されることを見出し本発明を完成した。

#### 【0 0 1 1】

すなわち、本発明は以下の樹脂の結晶化促進剤、その製造方法、その結晶化促進剤を含む樹脂組成物及びその樹脂組成物の用途に関する。

#### 【0 0 1 2】

1. 繊維径 $0.001\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $5\sim 15,000$ の微細炭素繊維からなる樹脂結晶化促進剤。
2. 微細炭素繊維が、気相法炭素繊維である前記 1 に記載の樹脂結晶化促進剤。
3. 気相法炭素繊維が、ホウ素を $0.001\sim 5$  質量%含有するものである前記 2 に記載の樹脂結晶化促進剤。
4. 前記 1 乃至 3 のいずれかに記載の樹脂結晶化促進剤と樹脂とを含有する樹脂



組成物。

5. 樹脂が、熱可塑性樹脂である前記 4 に記載の樹脂組成物。
6. 熱可塑性樹脂が、非結晶性熱可塑性樹脂である前記 5 に記載の樹脂組成物。
7. 熱可塑性樹脂が、芳香族基を有する構造単位を繰り返し構造として含む重合体を含む樹脂である前記 5 または 6 に記載の樹脂組成物。
8. 熱可塑性樹脂が、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド、ポリブチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトンのいずれか、あるいはその混合物である前記 5 に記載の樹脂組成物。
9. 示差走査熱量分析 (DSC) 測定により、ガラス転移点以外に質量変化を伴わない吸発熱ピークが存在する前記 4 乃至 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。
10. 示差走査熱量分析 (DSC) 測定により、前記 1 乃至 3 のいずれかに記載の樹脂結晶化促進剤を含まない樹脂組成物に比較し、融解あるいは結晶化の吸発熱ピークが大きい、あるいは高温側にシフトした前記 4 乃至 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。
11. X線回折法の測定により、樹脂に由来するピークと樹脂の秩序化に由来するピークが存在する前記 4 乃至 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。
12. X線回折法の測定により、樹脂の秩序化に由来するピークの回折角度 ( $2\theta$ ) のバンドの半値幅が 5 度以内である前記 4 乃至 8 のいずれかに記載の樹脂組成物。
13. 樹脂結晶化促進剤を 0.1~80 質量%含有する前記 4 乃至 12 のいずれかに記載の樹脂組成物。
14. 前記 1 または 2 に記載の結晶化促進剤と樹脂とを混練後、ガラス転移点以上の温度にてアニール処理を行うことを特徴とする結晶化及び秩序構造化された構造を含有する樹脂組成物の製造方法。
15. 前記 4 乃至 13 のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた導電性材料。
16. 前記 4 乃至 13 のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた熱伝導性材料。
17. 前記 4 乃至 13 のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた摺動性材料。

18. 前記4乃至13のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を用いた機構部品。

#### 【0013】

##### 【発明の実施形態】

本発明の結晶化促進剤は、繊維径 $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $5\sim 15,000$ の微細炭素繊維である。このような炭素繊維としては、例えば、高温雰囲気下で、触媒となる鉄と共にガス化された有機化合物を吹き込むことにより製造することができる気相成長炭素繊維（特許第2778434号公報参照）が好ましく用いられる。

#### 【0014】

気相法炭素繊維（気相成長炭素繊維）は製造した状態のままのもの、例えば製造した状態のままのものを $800\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で熱処理したもの、例えば製造した状態のままのものを $2000\sim 3000^{\circ}\text{C}$ で黒鉛化処理したものいずれも使用可能であるが、 $1500^{\circ}\text{C}$ 以上で、あるいは $2000\sim 3000^{\circ}\text{C}$ で黒鉛化処理したものがより好適である。

#### 【0015】

また、気相法炭素繊維は、黒鉛化処理のときに、炭素の結晶化促進元素（例えば、B, Al, Be, Si）、好ましくはホウ素を存在させて、結果的に気相法炭素繊維の炭素結晶に少量（ $0.001\sim 5$ 質量%、好ましくは $0.01\sim 2$ 質量%）含有させた炭素繊維でも良い（W000/585326号）。

#### 【0016】

これら高温での処理により、例えば炭素の結晶性の指標である面間隔は、 $0.68\text{nm}$ 以下となり、 $800\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で熱処理したものに比べ、気相法炭素繊維の表面が黒鉛構造に近くなる。よって、熱可塑性樹脂と気相法炭素繊維表面が相互作用を起こしやすくなり、より結晶化が促進されたと推定される。

#### 【0017】

微細炭素繊維の添加量は、樹脂組成物の用途により異なるが、一般に熱可塑性樹脂に対して微細炭素繊維 $1\sim 80$ 質量%、好ましくは $5\sim 60$ 質量%程度である。 $1$ 質量%未満では効果が見られず、 $80$ 質量%を超えると、微細炭素繊維を

混合することが困難となる。

#### 【0018】

気相法炭素繊維は熱可塑性樹脂中に均一に混合することが好ましく、このためには熱可塑性樹脂に気相法炭素繊維を添加し熔融混合する必要がある。

熔融混合の方法は特に限定されないが、例えば、二軸押出機、プラネタリーギアシェイカー、コーニーダーなどの変形スクリーブレル等を用いる方法がある。

#### 【0019】

本発明において、微細炭素繊維により結晶化あるいは結晶化を促進する熱可塑性樹脂は、結晶性樹脂あるいは非結晶性樹脂である。

結晶化が促進される結晶性樹脂については、特に制限は無いが、芳香族基を有する構造単位を繰り返し構造として含む重合体を含む樹脂である結晶性樹脂が好ましい。芳香族基としては、複素環、ベンゼン環、ナフタレン、アントラセンなどの縮合環を含むものであり、例えば、ピリジル、キナゾリル、アニリル、フェニル、アルキル置換フェニル、ナフチル、ビフェニルの一価基、ピリジンジイル、フェニレン、ナフチレン、ビフェニリレン、アセナフチレンの二価基が挙げられる。好ましくは、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニレン、ビフェニレンである。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などが挙げられる。特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド等の通常の条件下では結晶化しにくい樹脂についても、特に本発明による微細炭素繊維からなる結晶化促進剤は有効に働く。結晶化速度が制御することにより、機械的強度、耐疲労性、耐薬品性、摺動性の特徴を有効に引き出すことができる。

#### 【0020】

また、本発明による微細炭素繊維で結晶化できる非結晶性樹脂は、例えば、ポリスチレン、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリイミドなどである。これらは本来結晶化促進剤を添加しても結晶化しない樹脂であるが、本発明の気相法炭素繊維を用いることによってその気相法炭素繊維

との相互作用によって結晶化させることができる。

#### 【0021】

例えば、ポリカーボネートについては、2800℃にて熱処理をした平均繊維径0.15 $\mu$ m、アスペクト比70の気相法炭素繊維を5質量%添加して熔融混練し、熱プレスにて成形し、その成形体を一般的な成形温度である290℃より90度低い200℃にて2時間アニール処理を行い、直ちに水浴に付け急冷すると、ポリカーボネートが結晶化する。結晶化度は、①密度測定、②結晶部分及び非晶部分のX線回折強度、③赤外吸収の結晶化バンドまたは非晶化バンドの強度、④広幅法核磁気共鳴吸収の微分曲線、⑤融解熱測定、⑥水蒸気の吸着、加水分解-酸化などの化学的方法で測定できるが、結晶部分と非晶部分の間には判別できない準結晶的な部分があり、測定方法により結晶化度の値は異なる。結晶化の確認については、融解熱測定、例えば、示差走査熱量計(DSC)にて確認できる。樹脂の転移温度測定法としては、例えば、JIS K7121に準じて、一定の熱処理を行った後、冷却して測定する方法、試料を昇温して融解させる方法で確認できる。すなわち、DSCにて測定すると、ガラス転移点( $T_g$ )より高温側200℃付近に質量変化を伴わない相変化による吸発熱ピークが現れる(図2参照)。アニール処理(熱処理)は、高分子内部歪みの解消、結晶化の促進、材料性能の経時的安定性の向上を主目的として行われる。

#### 【0022】

これら吸発熱ピークは、結晶性熱可塑性樹脂の融点( $T_m$ )に相当するものであり、非結晶性樹脂が気相法炭素繊維の結晶化促進作用により、結晶化したために生じたものと推定される。

なお、非結晶性樹脂であっても芳香族基を有する構造単位を繰り返し構造として含む重合体を有さないメタクリル樹脂については、上記と同様に成形温度以下でアニール処理を行ってもガラス転移点( $T_g$ )より高温側にはピークは見られない。

#### 【0023】

また、結晶性樹脂においては、気相法炭素繊維の結晶化促進作用により、DSC測定において、 $T_m$ の吸熱あるいは発熱ピークが、より高温側にシフトする、

あるいは、 $T_m$ のピークが大きくなり、結晶化が促進されていることが解る。

#### 【0024】

また、本発明の樹脂組成物は、溶解温度以下におけるX線回折測定によっても、結晶化を確認できる。無秩序な樹脂構造によるピークに対して、樹脂構造の秩序化によるよりシャープなピークが見られるようになり、無秩序な状態のピークと共存する。この樹脂構造の秩序化によるピークのX線回折法によって測定される回折角度( $2\theta$ )のバンドの半値幅は、5度以下であり、好ましくは0.5~5度、より好ましくは0.5~4度である。

#### 【0025】

これは、気相法炭素繊維表面と芳香族基を有する構造単位を繰り返し構造として含む重合体を含む熱可塑性樹脂との相互作用により、結晶化が促進されるためと考えられる。図1に2800℃にて熱処理（黒鉛化処理）をした平均繊維径0.15 $\mu$ m、アスペクト比70の気相法炭素繊維の透過電子顕微鏡像を示すが、気相法炭素繊維の表面は、黒鉛結晶が完全に発達しておらず、短く乱れている。これら炭素結晶の乱れが熱可塑性樹脂との相互作用を起こして、非結晶性である熱可塑性樹脂の結晶化を生じさせたと推定される。

#### 【0026】

本発明の結晶化促進剤である気相法炭素繊維を含みマトリックス樹脂のガラス転移点以外に吸発熱ピークを有する、あるいは、融点の吸発熱ピークが、大きくなる、あるいは、高温側にシフトした熱可塑性樹脂組成物は、気相法炭素繊維の含有量を制御することにより導電性材料や熱伝導性材料として用いることができる。また、気相法炭素繊維の含有量や冷却速度を調整することにより、結晶化量や結晶化速度を制御でき、機械的強度、耐疲労性、摺動性等の特徴を向上させることができる。

#### 【0027】

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、難燃剤、耐衝撃性改良剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などの添加剤を配合することもできる。

## 【0028】

本発明の樹脂組成物は、電気、電子機器、光学機器、自動車、OA機器等の機構部品や摺動性材料用、ハウジング用の組成物として用いることができる。

## 【0029】

## 【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、下記の例により本発明は何等限定されるものではない。

## 【0030】

## 実施例 1 :

平均分子量20,000、質量平均分子量32,000のポリカーボネート（PC；帝人化成製品 AD5503）を、真空条件下（20 Torr）にて120℃で24時間乾燥した。ラボプラスミルにて、ポリカーボネートと2800℃にて熱処理をした平均繊維径0.15 $\mu$ m、アスペクト比70の気相法炭素繊維（VCGF）とを95：5（質量比）で混練りし、100mm×100mm×2mmの平板を成形した。

本平板を180℃、200℃、220℃の各温度で2時間のアニール処理を行い、直ちに、水浴に浸した。

これら平板から試験片を作成し、示差走査熱量計（DSC；SSC5200 セイコーインスツルメンツ社製；昇温速度10deg/min）を用いて、示差熱分析を行った。その結果を図2に示す。約150℃にT<sub>g</sub>、200～250℃にT<sub>m</sub>に由来する吸熱ピークが観察された。

また、上記試験片のX線回折装置（RAD-B，理学電機社製）で測定したX線回折干渉曲線を図3に示す。回折角度（2 $\theta$ ）12～24度にポリカーボネートの無秩序構造に、26～28度にはVCGFにより秩序化した構造に由来するピークが共存することが観察された。

また、200℃でアニール処理を行った試料について、熱伝導率、曲げ強度、曲げ弾性率及び動摩擦係数を以下の方法で測定した結果を表1に示す。

## 【0031】

## 熱伝導率：

ASTM C-177または熱線法準じて測定した。

## 【0032】

曲げ強度:

ASTM D-790に準じて測定した。

## 【0033】

曲げ弾性率:

ASTM D-790に準じて測定した。

## 【0034】

動摩擦係数:

円筒端面間連続すべり摩耗試験（荷重  $2\text{ kgf/cm}^2$ ；相手材S45C鋼）をJIS K 7218に準じて行った。

## 【0035】

比較例 1:

実施例 1 において、 $160^\circ\text{C}$ 、 $240^\circ\text{C}$ の各温度 2 時間のアニール処理を行い、同様に DSC 測定、X 線回折を測定した。それらの結果を実施例 1 の結果と併せて、図 2 及び図 3（各々最上の曲線及び最下の曲線）に示した。ポリカーボネートの結晶化による新たなピークは見られなかった。

## 【0036】

実施例 2 及び比較例 2:

熱可塑性ポリイミド（PI；三井化学製品 オーラム 400）95 質量％に、5 質量％ VGCF を添加して熔融混合してサンプルを調製した。これを DSC で窒素気流下（ $50\text{ ml}$  毎分） $400^\circ\text{C}$  で 10 分保持したあと、毎分 5 度の冷却速度条件下で測定したところ、結晶下ピークが  $358^\circ\text{C}$  であることが観察された。また、DSC で  $370^\circ\text{C}$  で保持したときの等温結晶化測定においては結晶化ピークまでの時間が 195 秒と観測された。

VGCF を添加しない熱可塑性ポリイミドのみ（比較例 2）についても、同様に DSC 測定を行ったところ結晶下ピークは  $356^\circ\text{C}$ 、結晶化ピークまでの時間は 256 秒であった。

また、樹脂複合材としての基本特性（熱伝導率、曲げ強度、曲げ弾性率及び動摩擦係数）を実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示す。

## 【0037】

## 実施例 3：

実施例 1 の V G C F に代えて、ホウ素を 0.1 質量% 含有する V G C F を用い、200℃、2 時間のアニール処理を行った。同様に本試料の D S C 測定、X 線回折を測定したところ実施例 1 と同様のピークが観察された。

## 【0038】

## 実施例 4：

実施例 1 の V G C F に代えて、1200℃にて熱処理をしたものを用い、200℃、2 時間のアニール処理を行い、同様に本試料の D S C 測定、X 線回折測定を行った。それらの結果を図 4 及び図 5 に示す。なお、比較のため 2800℃にて熱処理をした実施例 1 のアニール処理した試料についての測定結果も図 4 及び図 5 に併せて示した。

## 【0039】

## 比較例 3：

実施例 1 で V G C F を用いないこと以外は、実施例 1 と全く同様にして平板を作成した。この平板試料について、160℃、180℃、200℃、220℃、240℃の各温度で 2 時間のアニール処理を行い、同様に D S C 測定、X 線回折測定を行った。それらの結果を図 6 及び図 7 に示した。ポリカーボネートの結晶化による新たなピークは見られなかった。

## 【0040】

## 比較例 4～5（原案の比較例 3）：

ポリメチルメタクリレート（PMMA；旭化成製品 60N、数平均分子量 76,000、質量平均分子量 150,000）を真空条件下（20 Torr）にて 80℃で 24 時間乾燥した。ラボプラストミルにて、ポリメチルメタクリレートと 2800℃にて熱処理をした繊維径 0.15  $\mu$ m、アスペクト比 70 の気相法炭素繊維（V C G F）とを 95：5（質量比）で混練し、100mm×100mm×2mm t の平板を成形した。

本平板を 150℃、2 時間のアニール処理を行い、直ちに、水浴に浸した。

この平板から試験片を作成し、示差走査熱量計（D S C；SSC 5200 セイコー



インスツルメンツ社製；昇温速度 10 deg/min) を用いて、示差熱分析を行った（比較例 4）。VGCF を添加しないポリメチルメタクリレートのみ（比較例 5）についても、同様に DSC 測定を行った。その結果、DSC 測定では約 100℃ に T<sub>g</sub> が観測されたが、吸熱ピークは全く観察されなかった。また、熱伝導率、曲げ強度、曲げ弾性率及び動摩擦係数を実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示す。

【0041】

【表 1】

	組成物	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> or T <sub>c</sub> (°C)	体積固有抵抗 (Ω・cm)	熱伝導率 (W/mk)	曲げ強度 (Mpa)	曲げ弾性率 (Gpa)	動摩擦係数
実施例 1	PC+VGCF (5質量%)	145	T <sub>m</sub> =232	10 <sup>8</sup>	0.39	91	2.2	0.30
実施例 2	PI+VGCF (5質量%)	251	T <sub>c</sub> =358	10 <sup>8</sup>	0.29	98	2.5	0.12
比較例 2	PI	251	T <sub>c</sub> =356	>10 <sup>14</sup>	0.28	96	2.4	0.12
比較例 3	PC	145	検出されず	>10 <sup>14</sup>	0.25	90	1.0	0.33
比較例 4	PMMA+VGCF (5質量%)	97	検出されず	10 <sup>8</sup>	0.37	104	1.8	0.28
比較例 5	PMMA	97	検出されず	>10 <sup>14</sup>	0.23	104	0.9	0.27

【0042】

【発明の効果】

繊維径 0.001 μm ~ 5 μm、アスペクト比 5 ~ 15,000 の気相法炭素繊維などの微細繊維は樹脂の結晶化促進剤として働く。本発明の結晶化促進剤を用いて樹脂、例えば熱可塑性樹脂の結晶化の速度や結晶性を制御することにより、樹脂の特性を変えて機構部品や摺動性材料として適した樹脂組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 2800℃にて熱処理（黒鉛化処理）をした平均繊維径 0.15 μm、アスペクト比 70 の気相法炭素繊維の透過電子顕微鏡像。

【図 2】 ポリカーボネート（PC）に気相法炭素繊維（VGCF）を混練した実施例 1 の組成物（アニール処理温度 180℃、200℃、220℃）、比

較例 1 の組成物（アニール処理温度 160℃, 240℃）の DSC 曲線。

【図 3】 ポリカーボネート（PC）に気相法炭素繊維（VGCF）を混練した実施例 1 及び比較例 1 の組成物の X 線回折干渉曲線。

【図 4】 ポリカーボネート（PC）に気相法炭素繊維（VGCF）を混練した実施例 4 の組成物の DSC 曲線。

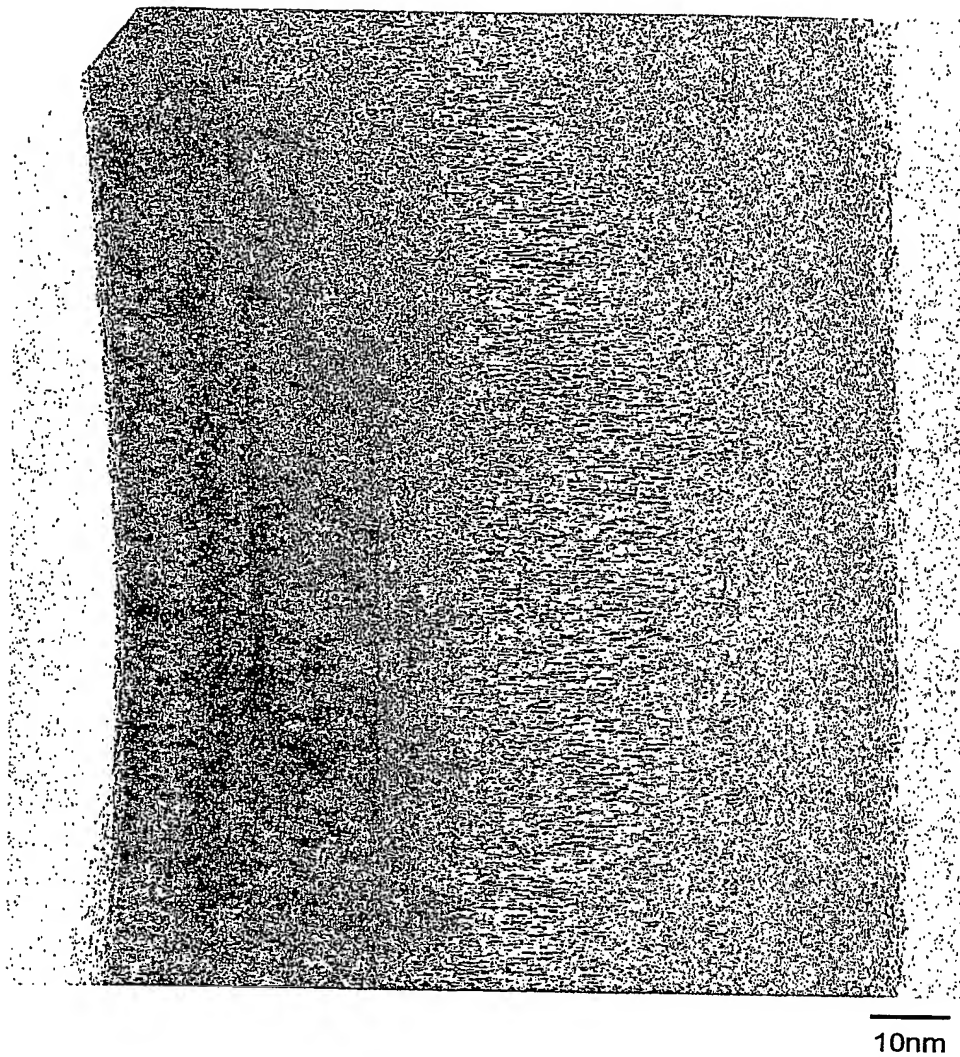
【図 5】 ポリカーボネート（PC）に気相法炭素繊維（VGCF）を混練した実施例 4 の X 線回折干渉曲線。

【図 6】 比較例 3 のポリカーボネート（PC）の DSC 曲線。

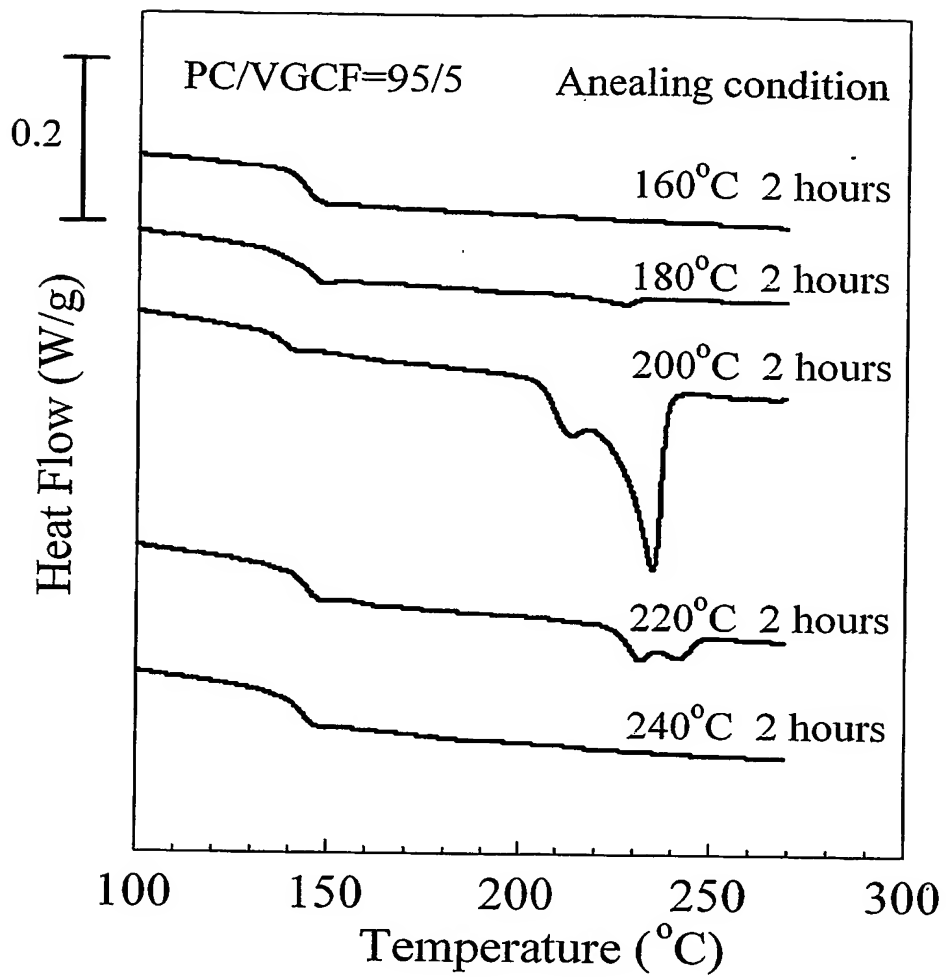
【図 7】 比較例 3 のポリカーボネート（PC）の X 線回折干渉曲線。

【書類名】 図面

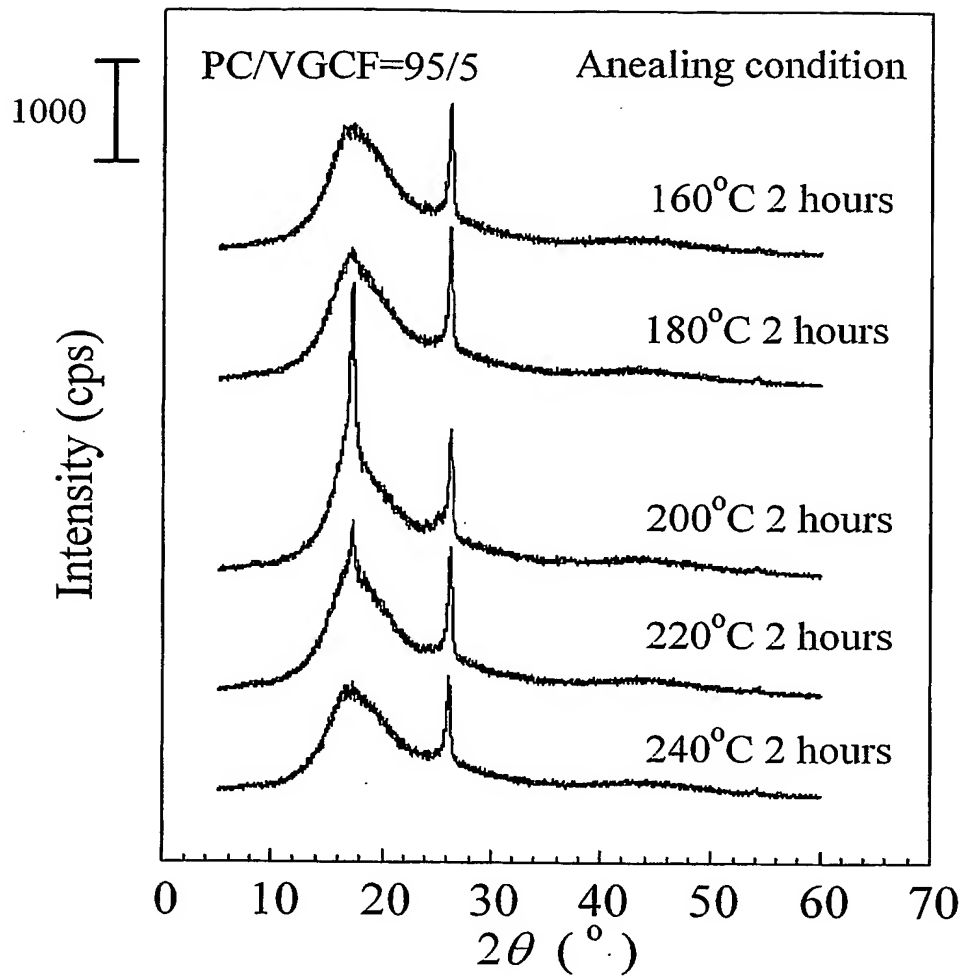
【図 1】



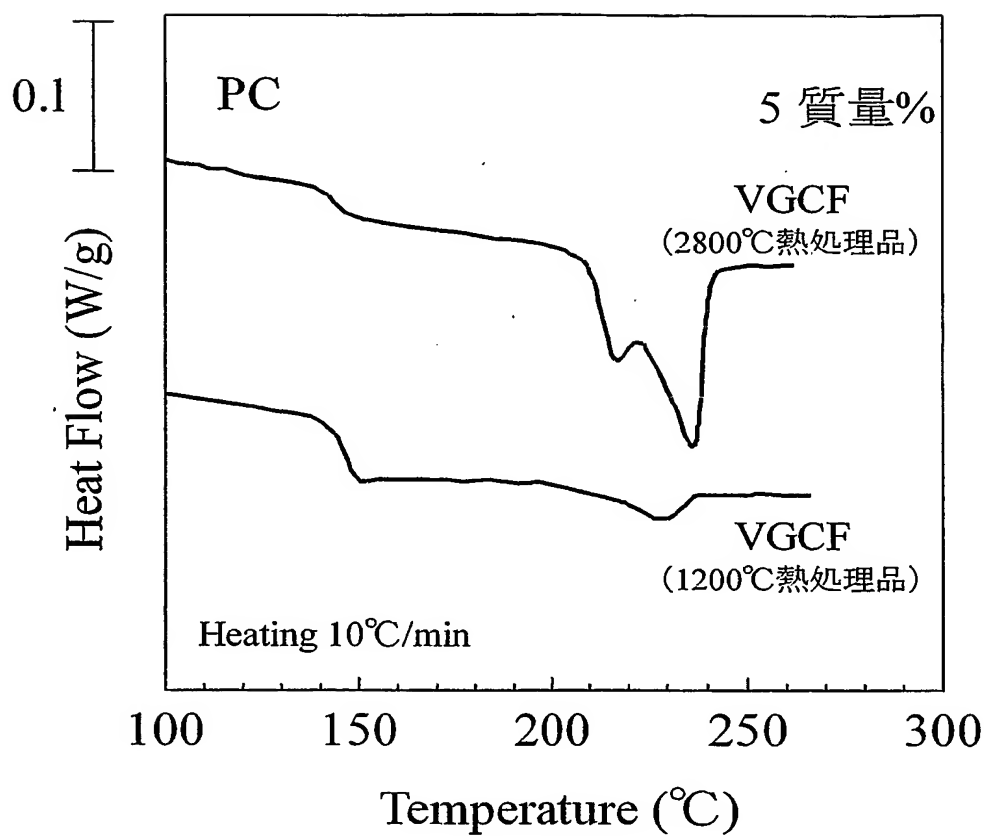
【図 2】



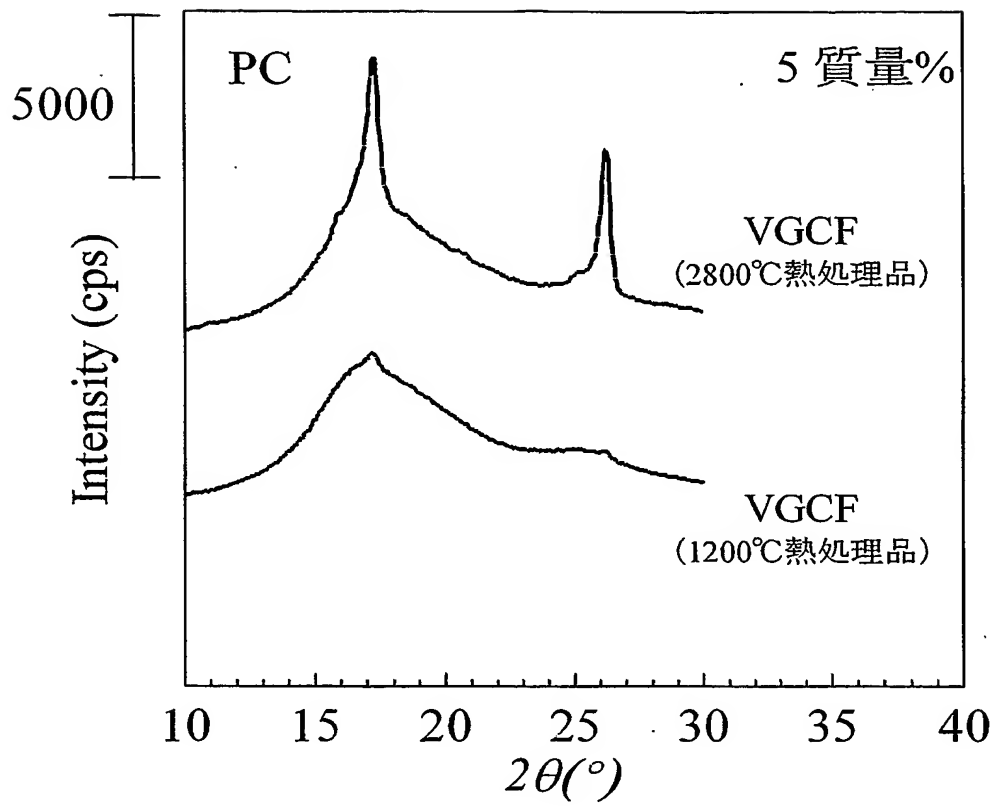
【図 3】



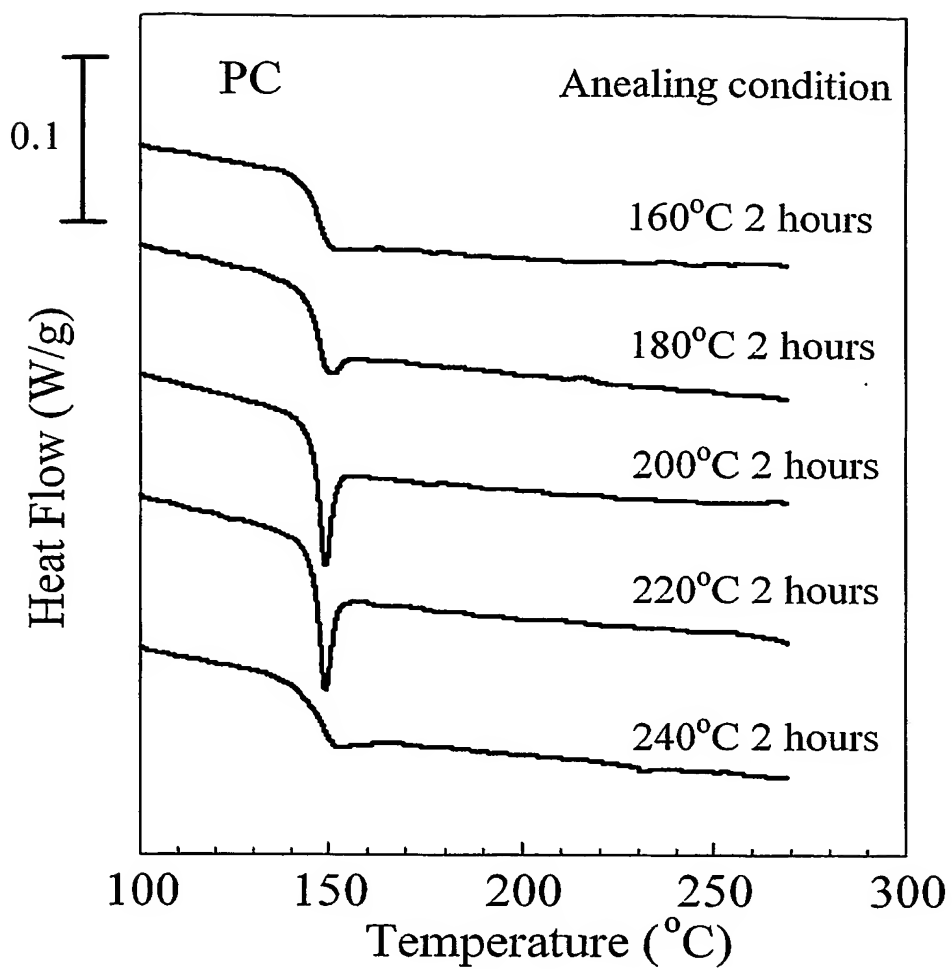
【図 4】



【図 5】

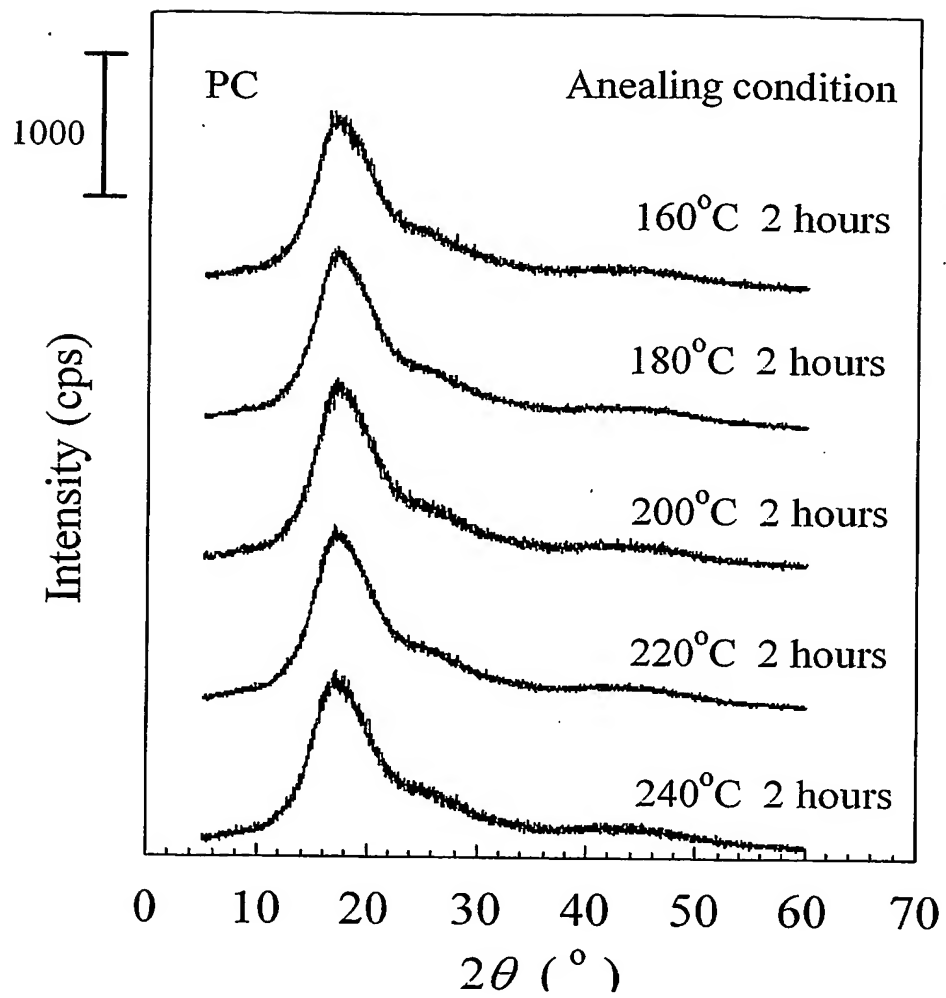


【図 6】





【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子鎖が不規則で結晶化しないかあるいは結晶化度が低く、従来の結晶化促進剤では結晶化が困難な非結晶性樹脂についても結晶化できる結晶化促進剤を提供すること、及び前記結晶化促進剤によって、成形した際の強度、摺動性、フィラーによる補強効果の高められるた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 繊維径 $0.001\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、アスペクト比5～15,000の微細炭素繊維からなる熱可塑性樹脂の結晶化促進剤、前記微細炭素繊維と熱可塑性樹脂とからなり結晶化された樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-120616  
受付番号 50300690582  
書類名 特許願  
担当官 第六担当上席 0095  
作成日 平成 15 年 5 月 1 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

## 【識別番号】

000002004

## 【住所又は居所】

東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号

## 【氏名又は名称】

昭和電工株式会社

## 【代理人】

申請人

## 【識別番号】

100081086

## 【住所又は居所】

東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口  
第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

## 【氏名又は名称】

大家 邦久

## 【代理人】

## 【識別番号】

100117732

## 【住所又は居所】

東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口  
第二ビル 7 階 大家特許事務所

## 【氏名又は名称】

小澤 信彦

## 【代理人】

## 【識別番号】

100121050

## 【住所又は居所】

東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口  
第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

## 【氏名又は名称】

林 篤史

次頁無

特願 2003-120616

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更新月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏名

昭和電工株式会社